

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-295695

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月2日

C 09 K 11/06  
H 05 B 33/147215-4H  
8112-3K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 有機発光媒体をもつ電場発光デバイス

⑯ 特 願 昭63-30713

⑰ 出 願 昭63(1988)2月12日

優先権主張 ⑱ 1987年2月11日 ⑲ 米国(US) ⑳ 13528

㉑ 発 明 者	ステイーブン・アーラ ンド・ヴァンスリック	アメリカ合衆国ニューヨーク州14625・ロチェスター市 コリングスワース・ドライブ 39
㉒ 発 明 者	チン・ワン・タン	アメリカ合衆国ニューヨーク州14625, ロチェスター市バ ーク・レーン 176
㉓ 発 明 者	ルーサー・クレイグ・ ロバーツ	アメリカ合衆国ニューヨーク州14615, ロチェスター市ブ リッジウッド・ドライブ 147
㉔ 出 願 人	イーストマン・コダッ ク・カンパニー	アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロチェスター市ス テート・ストリート 343
㉕ 代 理 人	弁理士 湯浅 恭三	外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機発光媒体をもつ電場発光デバイス

## 2. 特許請求の範囲

1. 順次に、アノード、有機質ホール注入輸送帯、有機電子注入輸送帯、およびカソードから成る電場発光デバイスであって;

上記有機質ホール注入輸送帯が、

ホール注入性ポルフィリン化合物を含む上記アノードと接触している層と

上記ホール注入層および上記電子注入輸送帯との間に挿置されたホール輸送性芳香族三級アミンを含む層、と

からなることを特徴とする、電場発光デバイス。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は有機質電場発光デバイスに関するものである。さらに特定のいえば、本発明は電流伝導性有機層から光を放出するデバイスに関するものである。

## 従来の技術

有機質電場発光デバイスは約20年にわたって知られているが、それらの性能限界は多くの望ましい応用に対する障壁を示している。(簡略化のために電場発光についての原文字語である略語ELが時々置換えられる。)

はじめの頃の有機質ELデバイスの代表的なものは1960年9月9日出願、1965年3月9日公告のガーニーらの米国特許第3,172,862; 1965年3月9日公告のガーニーの米国特許第3,173,050; 「アンスラセン中の二重注入電場発光」、RCA Review, 30巻, 322-334頁, 1969年; および、1973年1月9日公告のドレスナーの米国特許第3,710,167である。有機質発光性物質は共役の有機ホスト物質と適合ベンゼン環をもつ共役の有機質活性化剤とで形成される。ナフタレン、アンスラセン、フェナンスレン、ビレン、ベンゾビレン、クリセン(chrysene)、ピセン(picene)、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、ターフ

エニル、クオターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロビフェニル、トランス-スチルベンおよび1,4-ジフェニルブタジエンが有機質ホスト物質の例として提供された。アンスラセン、テトラセン、およびペンタセンが活性化剤の例として挙げられた。有機質発光性物質は $1\mu\text{m}$ をこえる厚さをもつ単一層として存在した。

有機質ELEDデバイス構造の分野における最も最近の発見は、アノードとカソードとを分離する二つの極度に薄い層(組合せた厚さで $<1.0\mu\text{m}$ )であつて一方の層がホールを注入および輸送するよう特定の選ばれた層が電子を注入および輸送するよう特定の選ばれた二層から成り、かつ、デバイスの有機質発光層としても作用する、有機質発光性媒体をもつELEDデバイス構造体からもたらされた。この極度に薄い有機質発光性媒体は軽減された抵抗を提供し、電氣的バイアス(biasing)の与えられた水準についてより高い電流密度を可能にする。光放出は有機質発光媒体を通る電流密度に直接関係するので、電荷注入輸送効率の増大と

であつた。

この種の有機質ELEDデバイスにおけるその後の改良がファン・スライクらの米国特許第4,539,507によって教示されている。ファン・スライクらはタングのホール注入輸送用ポルフィリン化合物を芳香族三級アミン層に置換えることによって光放出における劇的改善を実現した。実施例1を参照すると、透明の導電性ガラスアノード上に、750オングストロームのホール注入輸送用1,1-ビス(4-ジ-*tert*-リルアミノフェニル)シクロヘキサゲンと電子注入輸送用4,4'-ビス(5,7-ジ-*tert*-ペンチル-2-ペンゾオキサゾリル)-スチルベン層とが順次真空蒸着され、後者はまたデバイスの発光層を提供する。インジウムがカソードとして用いられた。このELEDデバイスは青-緑色光(520nmピーク)を放出した。最大輝度は適用電圧が22ボルトであるときに約 $140\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において $340\text{cd}/\text{m}^2$ を達成した。最大電力変換効率は約 $1.4\times 10^{-3}$ ワット/ワットであり、最大のELED量子効率は20ボルトで駆動されると

結合したこれらの層は、電界効果トランジスタのような集積回路ドライバー(driver)と矛盾しない範囲にある低付与電圧でいて、許容し得る光放出水準(例えば、周辺光中で肉眼的に検出することができる光輝度水準)が達成されることを可能にした。

例えば、タングの米国特許第4,356,429は、ポルフィリン化合物を含むホール注入輸送層とデバイスの発光層としてもまた作用する電子注入輸送層とから成る有機質発光媒体で形成されるELEDデバイスを開示している。実施例1において、導電性ガラス透明アノード、銅フクロシアニンの1000オングストロームのホール注入輸送層、デバイスの発光層としても作用する1000オングストロームのポリスチレン中のテトラフェニルブタジエンの電子注入輸送層、および銀カソード、で形成されたELEDデバイスが開示されている。このELEDデバイスは30から $40\text{mA}/\text{cm}^2$ の平均電流密度において20ボルトでバイアスをかけるときに青色光を放出した。このデバイスの輝度は $5\text{cd}/\text{m}^2$

きに約 $1.2\times 10^{-3}$ 光子/エレクトロンであつた。ファン・スライクらの実施例1はELEDデバイスを22ボルトで駆動するときに $340\text{cd}/\text{m}^2$ の最大輝度をもたらし、一方、タングの実施例1はELEDデバイスを20ボルトで駆動するときに $5\text{cd}/\text{m}^2$ をつくり出したにすぎなかったことを特に注目された。

有機質ELEDデバイスは各種のカソード物質で構成された。初期の研究はアルカリ金属を採用したが、これらが最低仕事関数の金属であるからである。当業によって教示された他のカソード物質は、より高い仕事関数(4eV以上)の金属であり、真鍮のようなそれらの金属の組合せ、導電性金属酸化物(例えばインジウム・錫酸化物)、および、単独の低仕事関数( $<4\text{eV}$ )金属も含まれる。前記普及の、ガーニーらおよびガーニーはクロム、真鍮、銅、および導電性ガラスで形成された電極を開示した。ドレスナーの米国特許第3,710,167はアルミニウムまたは縮退 $\text{N}^+$ シリコンから成るトンネル注入カソードを厚さが10オング

ストロームより小さい相当するアルミニウムまたはシリコンオキシドの層と一緒に使用した。前記引用のタングは、インジウム、銀、錫、およびアルミニウムのような低仕事関数をもつ単一金属で有用カソードが形成されることを教示しているが、一方、上記引用のフアン・スライクらはインジウム、銀、錫、鉛、マグネシウム、マンガ、およびアルミニウムのような各種の単一金属のカソードを開示した。

有機質Eしデバイスにおける最近の性能改善は広汎な用途の可能性を示唆しているが、最も実用的な応用は長時間にわたる電圧入力あるいは光出力の変動が限定されていることを要請する。上記のフアン・スライクによって用いられた芳香族三級アミン層は有機質Eしデバイスにおいて高度に魅力的な初期の光出力をもたらしたが、これらの層を含むデバイスの限定された安定性は広汎な用途に対する障害として残っている。デバイスの劣化は一定電圧を適用するときに漸次的に低くなる電流密度を得ることになる。低くなってゆく電流密

ール注入性ポルフィリン化合物を含むアノードと接している層と、ホール注入層と電子注入輸送帯との間に挿入されたホール輸送性芳香族三級アミンを含む層とを用いることによって達成される。

もう一つの面においては、本発明は、アノード、有機質のホール注入輸送帯、有機質の電子注入輸送帯、およびカソード、から順次に成る電場発光デバイスへ向けられており、その特徴とするところは、(1) 有機質のホール注入輸送帯がホール注入性ポルフィリン化合物を含むアノードと接している層と、ホール注入層と電子注入輸送帯との間に挿入したホール輸送用芳香族三級アミンを含む層と、で構成され、(2) カソードがアルカリ金属以外の金属の複数から成る層で構成され、それらの金属の少なくとも一つが4 eV以下の仕事関数をもつ。

本発明による電場発光デバイスすなわちEしデバイス100は図1において模式的に描かれている。アノード102はカソード104から有機質発光媒体106によって隔てられており、この媒体は図示の

度はこんどは光出力の水準の低下をもたらす。一定電圧を付与する場合、実際のEしデバイスの使用は、光放出水準が許容できる水準、例えば周辺の明るさの中で容易に肉眼で検出できる発光、を下回って落ちるときに終る。発光水準を一定に保つよう適用電圧を漸次増すならば、そのEしデバイスを横切る電場(field)はそれに応じて増す。実際に、Eしデバイス駆動回路によって便利に供給され得ない電圧水準が必要とされ、あるいはそれは電極を隔てる層の絶縁破壊強度を越える電場勾配(ボルト/μm)をつくり出すものであってそのEしデバイスの非劇的破壊をもたらすものである。発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、順次にアノード、有機質のホール注入輸送帯、有機質の電子注入輸送帯、およびカソード、から成り、改善された安定性を持続する作動性能とを示す電場発光デバイスを提供することである。

課題を解決するための手段

本発明は有機質のホール注入輸送帯として、ホ

とおり、三つの重ね層から成る。アノード上に位置する層108はこの有機質発光媒体のホール注入帯を形成している。ホール注入性層の上方には層110が位置し、これはこの有機質発光媒体のホール輸送帯を形成している。ホール輸送層とカソードとの間には層112が挿入され、これは、この有機質発光媒体の電子注入輸送帯を形成している。アノードとカソードは外部電力源114へそれぞれ導体116と118によって接続される。この電力源は連続する直流または交流の電圧源あるいは間欠的電流の電圧源であることができる。すべての望ましい切替回路機構(switching circuitry)を含めて、カソードに関してアノードに正にバイアス进行かける(positively biasing the anode)ことができる便利な慣用的電力源のいずれかを使用することができる。アノードまたはカソードのいずれかを接地することができる。

Eしデバイスはアノードがカソードより高い電位にあるときに順方向バイアスをかけられたダイオードと見ることができる。これらの条件下で、

ホール(正電荷キャリア)の注入は下方有電層の中へ、120において模式的に示されるとおりにおこり、一方、電子は、上方有電層中へ、122において模式的に示されるとおりに、発光媒体に注入される。注入されたホールおよび電子は各々、それぞれ矢印124および126によって示されるとおり、反対荷電電極へ向けて移行する。これはホール電子の再結合をもたらす。移行する電子がホールを満たす際にその伝導電位から価電子帯へ落ちるとき、エネルギーが光として放出される。従って、有機質発光媒体は電極間で発光帯を形成して各電極から可動性の荷電キャリアを受取る。もう一つの代りの構造体の選択によると、放出される光は、電極を分離する有機質発光媒体の縁128の一つまたは一つ以上を通し、アノードを通し、カソードを通し、あるいは前記のものとの組合せのいずれかを通して、有機質発光物質から発することができる。

電極の逆方向バイアスは可動性電荷の移動方向を逆にし、発光媒体から移動電荷キャリアを欠

図2に示す有機質ELEDデバイス200は本発明の一つの好ましい実施態様を描くものである。有機質ELEDデバイスの歴史的発展の故に、透明アノードを用いることが慣習である。これは、導電性で光透過性の比較的高い仕事関数の金属または金属酸化物の層を上に着せさせた透明絶縁性支持体202を提供してアノード204を形成させることによつて達成される。有機質発光媒体206、従ってその層208,210,および212の各々、は媒体106およびその層108,110,および112にそれぞれ相当し、さらに説明する必要がない。後述のように有機質発光媒体を形成する物質を好ましく選択する場合、層212は発光がおこる帯域である。カソード214はこの有機質発光媒体の上層に着せさせることによつて便利に形成される。

図3において示す有機質ELEDデバイス300は本発明のもう一つの好ましい実施態様を描くものである。有機質ELEDデバイス開発の歴史的パターンとは対照的にデバイス300からの光放出は光透過性(例えば透明または実質上透明)のカソード314

乏させ、そして、光の放出を終らせる。有機質ELEDデバイスを作動させる最も普通的方式は順方向バイアス直流電力源を用いることであり、そして、光放出を調節するために外部電流の中断または変調に頼ることである。

有機質発光媒体は全く薄いので、二つの電極の一つを通して光を放出することが通常好ましい。これは、有機質発光媒体の上、あるいは別の半透明または透明の支持体の上、のいずれかで半透明または透明の被覆として電極を形成することによつて達成される。この被覆の厚さは光の透過(あるいは吸収)と電気的伝導(あるいは抵抗)と釣合わせるよう決定される。光透過性金属質の電極を形成する際の実際の釣合いは代表的にはその導電性被覆にとつて約50から250オングストロームの厚み範囲にあることである。電極が光を透過するよう考えられておらず、あるいは透明導電性金属酸化物のような透明物質で形成される場合には製作において便利であると見出される大きい厚みのどれでも使用することができる。

を通してである。デバイス300のアノードはデバイス200と同等に形成させることができ、それによつて示される好ましい形においてアノードおよびカソードを通す光放出を可能にするが、デバイス300は、比較的高い仕事関数の金属質基板のような、アノード302を形成する不透明電荷伝導性要素を用いる。この有機質発光媒体306、従ってその層308,310,および312、は媒体106および層108,110および112にそれぞれ相当するが、さらに説明することは必要としない。デバイス200と300との間の著しい差は後者が有機質ELEDデバイス中に慣習的に含まれる不透明カソードの代りに薄い光透過性(例えば透明または実質上透明)のカソードを用い、そして、通常用いられる光透過性アノードの代りに不透明アノードを用いることである。

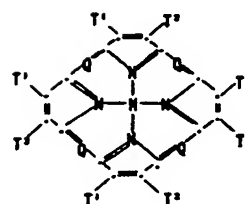
有機質ELEDデバイス200および300を一組に見ると、本発明は正または負の極性(polarity)の不透明基板のいずれかの上にデバイスをのせることの選択の自由を提供することは明らかである。

本発明のELEDデバイスの有機質発光媒体は最少で三つの別々の有機層、すなわち、デバイスの電子注入輸送帯を形成する少なくとも一つの層とホール注入輸送帯を形成する少なくとも二つの層、を含み、後者の帯域の二層はホール注入帯を提供し残りの層はホール注入輸送帯を提供する。

ポルフィリン化合物を含む層はこの有機質ELEDデバイスのホール注入帯を形成する。ポルフィリン化合物は、ポルフィリン自体も含めて、ポルフィリン構造から誘導されるかそれを含む天然または合成の化合物のどれであってもよい。アドラーの米国特許第3,935,031あるいはタングの米国特許第4,356,429によって開示されるポルフィリン化合物はどれでも使用できる。

好ましいポルフィリン化合物は構造式(I)の化合物であって

(I)



この式において、

Qは-N=あるいは-C(R)=であり、

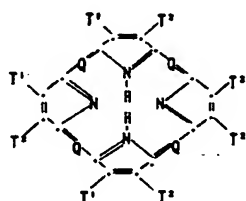
Mは金属、金属酸化物、または金属ハロゲン化合物であり、

Rは水素、アルキル、アルアルキル、アリール、あるいはアルカリールであり、

T¹とT²は水素を表わすか、あるいは一緒になつて不飽和六員環を完成し、それはアルキルあるいはハロゲンのような置換基を含む。好ましい六員環は炭素、硫黄、および窒素の環炭素で形成されるものである。好ましいアルキル成分は約1個から6個の炭素原子を含み、一方、フェニルは好ましいアリール成分を構成する。

代替し得る好ましい形態においては、ポルフィリン化合物は、式(II)によって示されるとおり、構造式(I)の化合物とは2個の水素による金属原子の置換によって区別される。

(II)



有用なポルフィリン化合物の高度に好ましい例は金属を含まないフタロシアニンと金属含有フタロシアニンである。ポルフィリン化合物は一般的に、そしてフタロシアニンは特定の、金属のいずれかを含み得るが、その金属は好ましくは2または2より大きい正の原子価をもつ。模式的な好ましい例はコバルト、マグネシウム、亜鉛、バリウム、ニッケルであり、特に、銅、鉛および白金である。

有用なポルフィリン化合物の例は次のものである：

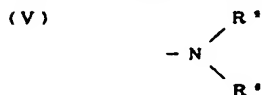
- |       |   |
|-------|---|
| PC-1  | ポルフィン   |
| PC-2  | 1,10,15,20-テトラフェニル-2,1H,2,3H-ポルフィン銅(II)       |
| PC-3  | 1,10,15,20-テトラフェニル-2,1H,2,3H-ポルフィン亜鉛(II)      |
| PC-4  | 5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-2,1H,2,3H-ポルフィン |
| PC-5  | シリコンフタロシアニンオキシライド                             |
| PC-6  | アルミニウムフタロシアニクロライド                             |
| PC-7  | フタロシアニン(無金属)                                  |
| PC-8  | ジリチウムフタロシアニン                                  |
| PC-9  | 銅テトラメチルフタロシアニン                                |
| PC-10 | 銅フタロシアニン                                      |
| PC-11 | クロムフタロシアニン                                    |
| PC-12 | 亜鉛フタロシアニン                                     |
| PC-13 | 鉛フタロシアニン                                      |
| PC-14 | チタニウムフタロシアニンオキシライド                            |
| PC-15 | マグネシウムフタロシアニン                                 |

## PC-16 銅オクタメチルフタロシアニン

この有機電発光デバイスのホール輸送層は少くとも一つのホール輸送用芳香族三級アミンを含み、この場合、後者は、炭素原子のうちの少くとも一つが芳香族環の一員である炭素原子へのみ結合される少くとも一つの3個炭素原子を含む化合物であると理解される。一つの形においては、芳香族三級アミンはモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンあるいはポリマー状アリアルアミンのようなアリアルアミンであることができる。従属的なモノマー状トリアリアルアミンはクルーフェルらの米国特許第3,180,730によって解説されている。ビニル基またはビニレン基で以て置換されかつ/または少くとも一つの活性水素含有基を含む多の適当であるトリアリアルアミンはプラントレーらの米国特許第3,567,450と3,658,520とによって開示されている。

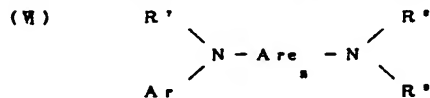
芳香族三級アミンの好ましい種類は少くとも2

$R^1$ と $R^2$ は各々独立にアリアル基を表わし、それはこんどは構造式(V)によって示されるとおりにジアリアル置換アミノ基で以て置換されており、



式中、 $R^1$ と $R^2$ は独立に選ばれるアリアル基である。

芳香族三級アミンのもう一つの好ましい種類はテトラアリアルジアミンである。好ましいテトラアリアルジアミンはアリーレン基を通して連結される。式(V)によって示されるような2個のジアリアルアミノ基を含む。好ましいテトラアルキルジアミンは式(VI)によって代表されるものを含み、



式中、Arはアリーレン基であり、

nは1から4の整数であり、そして、

Ar,  $R^1$ ,  $R^2$ および $R^3$ は独立に選ばれるアリー

レンの芳香族三級アミン成分を含むものである。その種の化合物は構造式(II)によって代表されるものを含み、



式中、 $Q_1$ と $Q_2$ は独立に芳香族三級アミン成分であり、

Gはアリーレン、シクロアルキレン、あるいはアルキレン基のような連結基であるか、炭素-炭素結合である。

構造式(II)を満足しかつ二つのトリアリアルアミン成分を含むトリアリアルアミンの特に好ましい種類は構造式(III)を満たすものであり、



式中、 $R^1$ と $R^2$ とは各々独立に水素原子、アリアル基、あるいはアルキル基を表わすか、あるいは一緒になってシクロアルキル基を完成する原子を表わし、

ル基である。

前記の構造式(II),(III),(IV)および(VI)の各種のアルキル、アルキレン、アリアルおよびアリーレンの成分は各々こんどは置換することができる。代表的置換基はアルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、および、フルオリド、クロライドおよびフルオリドのようなハロゲン、を含む。各種のアルキルおよびアルキレンの成分は代表的には1個から6個の炭素原子を含む。シクロアルキル成分は約10個の炭素原子を含むが、しかし代表的には5個、6個または7個の環炭素原子を含み、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルの環構造を含むことができる。アリアルおよびアリーレン成分は好ましくはフェニルおよびフェニレンの成分である。

有機電発光媒体のホール輸送層全体は単一の芳香族三級アミンで形成され得るが、増大した安定性を芳香族三級アミンの組合せを用いることによって実現できるということが、本発明のもう



一つの認識である。特定のいえば、以下の実施例において示されるとおり、式(IV)を満たすトリアリアルアミンのようなトリアリアルアミンを式(V)によって示されるようなテトラアリアルジアミンと組合わせて用いることが有利であり得ることが観察された。トリアリアルアミンをテトラアリアルアミンと一緒に用いるときには、後者はトリアリアルアミンと電子注入輸送層との間に挿入された層として位置させる。

代表的な有用芳香族三級アミンはパーウィックらの米国特許第4,175,960およびファンスライクの米国特許第4,539,507によって開示されている。パーウィックらはその上に有用なホール輸送用化合物としてN置換カルバゾールを開示しており、それらは上記開示のジアリアルおよびトリアリアルアミンの環架橋変種と見ることができる。

有用な芳香族三級アミンの例は次の通りである：

ATA-1 1,1-ビス(4-ジ-*g*-トリルアミノフェニル)-シクルヘキサ

ATA-2 1,1-ビス(4-ジ-*g*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサ

ATA-3 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル

ATA-4 ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン

ATA-5 N,N,N-トリ(*g*-トリル)アミン

ATA-6 4-(ジ-*g*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*g*-トリル-アミノ)スチリル]スチルベンゼン

ATA-7 N,N,N',N'-テトラ-*g*-トリル-4,4'-ジアミノフェニル

ATA-8 N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル

ATA-9 N-フェニルカルバゾール

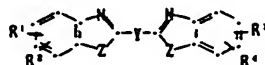
ATA-10 ポリ(N-ビニルカルバゾール)

慣用的の電子注入輸送用化合物はどれでもカソードに隣接する有機質発光媒体の層を形成する際に用いることができる。この層は、上記引用のガーニーらの米国特許第3,172,862;ガーニーの米国特許第3,173,050;ドレスナーの

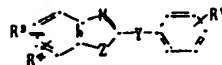
-スチルベンのようなスチルベン類がある。

カソードと隣接する層を形成するよう使用できるさらに別の薄膜形成性の電子輸送用化合物は蛍光増白剤、特に、ファン・スライクの米国特許第4,539,507によって開示されるものである。有用な蛍光増白剤は構造式(VI)および(VII)を含む：

(VI)



(VII)



式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は独立に水素;炭素原子数が1個から10個の飽和脂肪族、例えばプロピル、i-ブチル、ヘプチル、など;炭素原子数が6個から10個のアリアル、例えばフェニルおよびナフチル;あるいはクロロ、フルオロ、のよ

「アンストラセン中の二重注入電場発光」, RCA Revile, 30巻, 322-334ページ, 1969年;および、ドレスナーの米国特許第3,710,167によって解説されているとおり、アンストラセン、ナフタレン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、およびペリレン、並びに、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質、のような歴史的に教えられた発光物質によって形成させることができる。そのような縮合環発光物質は薄い(<1 μm)縮合環フィルムを形成するのに適せず、従って最高の達成可能ELEDデバイス性能水準の達成に適しないが、そのような発光物質を組み入れた有機質ELEDデバイスは本発明に従って構成されるときに、他の方式の匹敵し得る従来法ELEDデバイスにまさる性能および安定性の改善を示す。

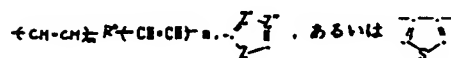
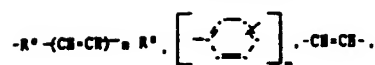
薄い皮膜を形成する際に有用である電子輸送用化合物の中には、1,4-ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン類;クマリン;および上記のタングの米国特許第4,356,429によって開示されるトランス

うなハロゲン;などであり、あるいは、 $R^1$ と $R^2$ または $R^3$ と $R^4$ は一緒にとるときに、メチル、エチル、プロピルなどのような1個から10個の炭素原子の飽和脂肪族の少くとも一つを任意的にもつ縮合芳香族環を完成するのに必要な原子を含み、

$R^1$ はメチル、エチル、 $\alpha$ -エイコシルなどのような1個から20個の炭素原子の飽和脂肪族;6個から10個の炭素原子のアリール、例えばフェニルおよびナフチル;カルボキシル;水素;シアノ;あるいはハロゲン例えばクロロ、フルオロなどであり、ただし、式(Ⅷ)において $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の少くとも2個は3個から10個の炭素原子の飽和脂肪族、例えば、プロピル、ブチル、ヘプチル、などであり、

Zは-O-、-NH、あるいは-S-であり、そして

Yは



であり、

nは0から4の整数であり、

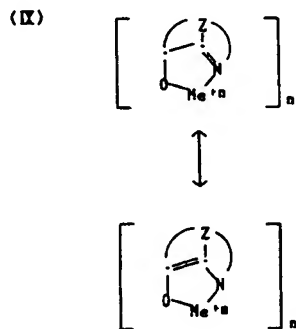
mは6個から10個の炭素原子のアリーレン、例えばフェニレンおよびナフチレンであり、そして、

Z'とZ''は独立にNまたはCHである、

ここで使用するとき、「脂肪族」は置換脂肪族並びに非置換脂肪族を含む。置換脂肪族の場合における置換基は、1個から5個の炭素原子のアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピルなど;6個から10個の炭素原子のアリール、例えばフェニルおよびナフチル;クロロ、フルオロなどのようなハロゲン;ニトロ;および1個から5個の炭素原子をもつアルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシなどを含む、

有用であると考えられるさらに別の蛍光増白剤は Chemister of Synthetic Dyes の第5巻、(1971年)、618-637および640ページに列記されている。薄膜形成性でなかったものを一つまたは両方の端へ脂肪族成分を結合させることによってそうなるようにすることができる、

本発明の有機質ELデバイスの電子注入輸送層を形成するのに使用するための特に好ましい薄膜形成性物質は、オキシニン自体(これは普通には8-キノリノールあるいは8-ヒドロキシキノリンとよばれる)のキレートを含めた、金属キレート化オキシノイド化合物である。この種の化合物は両方の高水準性能を示し、薄膜の形で容易に製作される。期待されるオキシノイド化合物の模範的なものは構造式(Ⅸ)を満たすものであり、



式中、Meは金属を表わし、

nは1から3の整数であり、そして、

Zは独立に各々の場合において少くとも2個の縮合芳香族環をもつ核を完成する原子を表わす、

前記から、金属が一個、二個、または三個の金属であり得ることが明らかである。金属は例えば、リチウム、ナトリウム、またはカリウムのようなアルカリ金属;マグネシウムまたはカルシウムのようなアルカリ土類金属;あるいは亜鉛またはア

ルミニウムのような土類金属;であることができる。一般的には、有用なキレート用金属であることが知られている一価、二価または三価の金属はどれでも使用できる。

Zは少なくとも2個の適合芳香族環を含む複素環状核を完成し、それらのうちの一つにおいてアゾールまたはアジン環がある。脂肪族環および芳香族環の両方を含めて、追加の環が、必要ならば、これら2個の所要環と結合され得る。機能上の改善なしに分子の端を付加することを避けるために、環原子の数は好ましくは18個またはそれ以下で保たれる。

有用なキレート化オキシノイド化合物の解説例は次のものである:

- CO-1 アルミニウムトリスオキシシン  
[別名、トリス(8-キノリノール)アルミニウム]
- CO-2 マグネシウムビスオキシシン  
[別名、ビス(8-キノリノール)マグネシウム]
- CO-3 ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノール]亜鉛
- CO-4 ビス(2-メチル-8-キノリノール)

$\mu\text{m}$ 以下の厚さにおいては、20ボルトの適用電圧は $2 \times 10^6$ ボルト/cmより大きい電場電位(field potential)をもたらし、これは効率的な光放出と両立する。有機質発光媒体の厚さにおける大きさの減少の程度は、適用電圧のそれ以上の減少および/または電場電位の増大、従って電流密度の増大を可能にするものであるが、デバイス構成の可能性の中に十分入っている。

有機質発光媒体が果たす一つの機能はそのEしデバイスの電氣的バイアス時に電極の短絡を防止する絶縁障壁を提供することである。有機質発光媒体を貫通する唯1個のピンホールでも短絡をおこさせる。例えばアンスラセンのような高度単結晶性の発光物質を用いる慣用的Eしデバイスとちがって、本発明のEしデバイスは短絡をおこさせることなくきわめて薄い媒体の厚みの有機質発光媒体を製作することができる。一つの理由は、三つの重ねられた層が並べられている層の中におけるピンホールの機会を大いに減少させて電極間の途切れのない伝導路を提供することである。この

特開昭63-295695(9)  
ート)アルミニウムオキサイド

- CO-5 インジウムトリスオキシシン  
[別名、トリス(8-キノリノール)インジウム]
- CO-6 アルミニウムトリス(5-メチルオキシシン)  
[別名、トリス(5-メチル-8-キノリノール)-アルミニウム]
- CO-7 リチウムオキシシン  
[別名、8-キノリノールリチウム]
- CO-8 ガリウムトリオキシシン  
[別名、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)-ガリウム]
- CO-9 カルシウムビス(5-クロロオキシシン)  
[別名、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム]
- CO-10 ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]
- CO-11 ジリチウムエビンドリジオン

本発明の有機質Eしデバイスにおいては、有機質発光媒体の合計の厚みを $1 \mu\text{m}$ (10,000オングストローム)以下へ制限することにより、電極間に比較的低い電圧を用いながら効率的な光放出と両立する電流密度を維持することが可能である。1

こと自身は、有機質発光媒体の諸層のうちの一つあるいは場合によっては二つが被覆時の皮膜形成には理想的には適していない物質で形成され、しかもそれでも許容可能のEしデバイス性能および信頼性を達成することを可能にするものである。

有機質発光媒体を形成するための好ましい物質は各々、薄膜の形の製作が可能であり、すなわち、 $0.5 \mu\text{m}$ すなわち5000オングストローム以下の厚さをもつ連続層として製作することができる。

有機質発光媒体の諸層のうちの層またはそれ以上を溶剤塗布するときには、皮膜形成性ポリマー結合剤を活性物質と一緒に便利に同時沈着させてピンホールのような構造欠陥のない連続層を確保させることができる。もし使用する場合には、結合剤はもちろん自らが、好ましくは少なくとも約 $2 \times 10^6$ ボルト/cmの高い絶縁強度を示さねばならない。適当なポリマーは溶剤流延法の広汎な種類の付加および縮合ポリマーから選ばれる。適当な付加ポリマーの例示的なものはスチレン、1-ブチルスチレン、N-ビニルカルバゾール、ビ

ニトルエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル、およびビニルアセテートのポリマーおよびコポリマー(ターポリマーを含む)である。適当な組合ポリマーの例示的なものは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、およびポリスルホンである。活性物質の不必要な稀釈を避けるために、結合剤は層を形成する物質の合計重量を基準に重量で50%以下へ好ましくは限定される。

有機質発光媒体を形成する好ましい活性物質は、各々皮膜形成性物質であり、真空蒸着が可能である。極度に薄い無欠陥の連続層は真空蒸着によって形成させることができる。特定のいえば、約50オングストロームほどの薄い個別層の厚さが満足できるELEDデバイス性能をなおも実現させながら存在することができる。真空蒸着させたポリフィリン化合物をホール注入層として、皮膜形成性芳香族三級アミンをホール輸送層(これはこんどはトリアリールアミン層とテトラアリールジギアミン層とで構成することができる)として、それ

ラス板上に被覆される誘電体またはインジウム・誘電体で形成された光透過性アノードを含むという歴史的慣行に従うことができる。光透過性ポリマー皮膜はどれでも基板として用いることができるが、ギルソンの米国特許第2,733,387とスワイデルスの米国特許第2,941,104はこの目的のために特定の選ばれるポリマー被覆を開示している。

ここで用いるとき、用語「光透過性」は単純には、議論中の層または要素が受けた少くとも一つの波長および好ましくは少くとも100nm間隔にわたる光の50%より多くを透過することを意味する。望ましいデバイス出力は反射の(非散乱)放出光および拡散(散乱)放出光であるので、半透明および透明または実質上透明の物質の両者が有用である。たいていの場合において、有機質ELEDデバイスの光透過性の層または要素はまた無色であるかあるいは中性の光学濃度のものであり、すなわち、一つの波長領域において別の波長領域と比べて光の著しく高い吸収を示さない。しかし、もちろん、

て、キレート化オキシノイド化合物を電子注入輸送層として使用すると、約50から5000オングストロームの範囲の個別層の厚さが期待され、100から2000オングストロームの範囲の層厚が好ましい。有機質発光媒体の総括的厚みは少くとも約1000オングストロームであることが一般的に好まれる。

有機質ELEDデバイスのアノードとカソードは各々便利な慣行的形態を取ることができる。アノードを通して有機質ELEDデバイスから光を透過することが期待される場合には、これは、薄い導電層を光透過性基板、例えば透明または実質上透明のガラス板またはプラスチックフィルム、の上へ被覆することによって便利に達成させることができる。一つの形においては、本発明の有機質ELEDデバイスは、上記のガーニーらの米国特許第3,172,882;ガーニーの米国特許第3,173,050;ドレスナーの「アンズラセン中の二重注入電極発光」、RCA Review, 30巻, 322-334ページ, 1969年;およびドレスナーの米国特許第3,710,167によって開示されるとおり、ガ

光透過性電極支持体あるいは別々の重ねられたフィルムまたは要素は、望ましい場合には、発光トリミングフィルター(emission trimming filter)として作用するようそれらの光吸収性質をつくり上げるできることが認識される。そのような電極構造は例えばフレミングの米国特許第4,035,686によって開示されている。電極の光透過性の導電層は、受ける波長または波長の倍数に近似の厚さで製作される場合には、干渉フィルターとして作用することができる。

歴史的慣行と対照的に、一つの好ましい形においては、本発明の有機質ELEDデバイスはアノードを通してよりもカソードを通して光を放出する。このことはアノードをそれが光透過性であるという要請のすべてから解放するものであり、そして、事実、それは本発明のこの形においては好ましくは光に対して不透明である。不透明アノードはアノード構成用の適切に高い仕事関数をもついずれかの金属または金属の組合せで形成されることができる。好ましいアノード金属は4エレクトロン

ポルト(eV)より大きい仕事関数をもつ。適当であるアノード金属は以下に列記する高い(>4eV)仕事関数の金属の中から選ぶことができる。不透明アノードは支持体上の不透明金属層で、あるいは別の金属箔またはシートとして、形成させることができる。

本発明の有機質ELEDデバイスは、この目的にとって有用であることがこれまで教示されている高または低仕事関数の金属を含めた金属のいずれかで構成されるカソードを用いることができる。予想外の製作上、性能上および安定性上の利点が低仕事関数金属と少なくとも一つの他の金属との組合せのカソードを形成させることによって実現された。低仕事関数金属はここでは4eV以下の仕事関数をもつ金属として定義される。一般的には、金属の仕事関数が低いほど有機質発光媒体中への電子注入に必要とされる電圧が低いしかし、最低の仕事関数金属であるアルカリ金属は反応性でありすぎて単純なデバイス構造体と構成手順とでいて安定なELEDデバイス性能を達成することができ

ず、そして、本発明の好ましいカソードから排除される(不純物濃度はさておいて)。

カソード用の利用できる低仕事関数金属の選択(アルカリ金属以外の)は元素周期表の周期により以下に列記されており、0.5eV仕事関数のグループの中に分類される。与えられる仕事関数はすべて、セ(see)の Physics of Semiconductor Devices、ワイリー、N. Y.、1969年、338ページから取った。

周期	元 素	仕事関数 eVグループによる
2	ベリリウム	3.5-4.0
3	マグネシウム	3.5-4.0
4	カルシウム	2.5-3.0
	スカンジウム	3.0-3.5
	チタニウム	3.5-4.0
	マンガン	3.5-4.0
	ガリウム	3.5-4.0
5	ストロンチウム	2.0-2.5
	イットリウム	3.0-3.5
	インジウム	3.5-4.0
6	バリウム	~2.5
	ランタン	3.0-3.5
	セリウム	2.5-3.0
	プラセオジウム	2.5-3.0
	ネオジウム	3.0-3.5
	プロメチウム	3.0-3.5
	サマリウム	3.0-3.5
	ユーロビウム	2.5-3.0
	ガドリニウム	3.0-3.5
	テルビウム	3.0-3.5
	ダイスプロシウム	3.0-3.5
	ホルミウム	3.0-3.5
	エルビウム	3.0-3.5
	ツェリウム	3.0-3.5
	イッテルビウム	2.5-3.0
	ルテチウム	3.0-3.5
7	ハフニウム	~3.5
	ラジウム	3.0-3.5
	アクチニウム	2.5-3.0
	トリウム	3.0-3.5
	ウラニウム	3.0-3.5

前記の列記から、利用できる低仕事関数金属は

主として第II族すなわちアルカリ土類群の金属、第III族金属群(稀土類金属すなわちイットリウムおよびランタニドを含み、ただし釷とアルミニウムを排除する)、およびアクチニド金属群に属することが明らかである。アルカリ土類金属は、それらの入手の容易さ、低コスト、取扱いの容易さ、および最小のエンバイロンメンタル・インパクト電位(minimal adverse environmental impact potential)のゆえに、本発明のELEDデバイスのカソード中で用いるための低仕事関数金属の好ましい種類を構成する。マグネシウムとカルシウムが特に好ましい。著しく高価ではあるが、含まれている第III族金属、特に稀土類金属は、類似の利点を保有し、好ましい低仕事関数金属として特定の期待される。3.0から4.0eVの範囲の仕事関数を示す低仕事関数金属はより低い仕事関数を示す金属より一般的に安定であり、従って一般的に好まれる。

カソードの構成において含まれる第二の金属は一つの主要目的としてそのカソードの安定性(防

電時および作動時の両方)を増さねばならない。  
それはアルカリ金属以外の金属のいずれかの中から選ぶことができる。第二の金属はそれ自身は低仕事関数金属であることができ、従って4eV以下の仕事関数をもつ上記列挙金属から選ぶことができ、上記で論じた同じ選択が十分に適用できる。この第二金属が低仕事関数を示すかぎりにおいて、それは電子注入を助けることにおいて第一金属を補足することができる。

あるいはまた、第二金属は4eVより大きい仕事関数をもつ各種金属のどれかから選ぶことができ、酸化に対してより一層低抵抗性の元素を含み、従って金属質元素としてより一層普通に加工できる。第二金属が有機質Eしデバイスの中で製作されたとおりに不安のままであるかぎり、それはそのデバイスの安定性へ寄与する。

カソード用のより高い仕事関数の金属の有効な選択は元素周期表の周期により下記に列記され、0.5eV仕事関数群の中に分類される。

周 期	元 素	仕事関数
		eVグループによる
2	硼素	~4.5
	炭素	4.5-5.0
3	アルミニウム	4.0-4.5
	バナジウム	4.0-4.5
	クロミウム	4.5-5.0
	鉄	4.0-4.5
	コバルト	4.0-4.5
	ニッケル	~4.5
	銅	4.0-4.5
	亜鉛	4.0-4.5
5	ゲルマニウム	4.5-5.0
	碲素	5.0-5.5
	セレン	4.5-5.0
	モリブデン	4.0-4.5
	テクネチウム	4.0-4.5
	ルチニウム	4.5-5.0
	ロジウム	4.5-5.0
	パラジウム	4.5-5.0
	銀	4.0-4.5
	カドミウム	4.0-4.5
	銻	4.0-4.5
	アンチモン	4.0-4.5
6	テルル	4.5-5.0
	タンタル	4.0-4.5
	タングステン	~4.5
	レニウム	~5.0
	オスミウム	4.5-5.0
	イリジウム	5.5-8.0
	白金	5.5-8.0
	金	4.5-5.0
	水銀	~4.5
	鉛	~4.0
	ビスマス	4.0-4.5
	ポロニウム	4.5-5.0

4eVまたはそれ以上の仕事関数をもつ有効金属の前記リストから、魅力的な高仕事関数金属は主としてアルミニウム、第Ⅱb族金属(銅、銀、および金)、第Ⅳ、Ⅴ、およびⅥ族中の金属、および第Ⅷ族遷移金属、特にこの群から貴金属、が挙げられる。アルミニウム、銅、銻、金、銻、鉛、ビスマス、テルル、およびアンチモンはカソード中に組入れるための特に好ましい高仕事関数第二金属である。

仕事関数または酸化安定性のいずれかを基準にする第二金属の選択を制限しないいくつかの理由が存在する。第二金属はカソードの少量成分にすぎない。その主な機能の一つは第一の低仕事関数金属を安定化することであり、そして恐くべきことには、それはこの目的をそれ自身の仕事関数および酸化されやすさと無関係に達成する。

第二金属が果たす第二の価値ある機能はカソードの厚さの関数としてカソードのシート抵抗を減らすことである。許容可能程度に低いシート抵抗水準(100オーム/スクエア以下)は小さいカソ

ド厚み(250オングストローム以下)において実現され得るので、光透過の高水準を示すカソードを形成させることができる。このことは高度に安定で薄く透明で、許容可能程度に低いシート抵抗性と高い電子注入効率をもつカソードがまず達成されることを可能にする。このことはひいては本発明の有機質Eしデバイスが光透過性カソードで以て構成されることを可能にし(ただし必要ではない)、そして、電極領域を通じての光放出を達成するよう光透過性アノードをもつ必要性を有機質Eしデバイスからとり除くものである。

第二金属が果たすことが観察されている第三の価値ある機能はEしデバイスの有機質発光媒体上への第一金属の真空蒸着を助けることである。有機質Eしデバイスを安定化させ、薄いカソードのシート抵抗を減らし、そして、有機質発光媒体による第一金属の受容性を改善することにおける第二金属の有効性は以下の実施例によって示されている。

第二金属はきわめて少割合しかこれらの利点を

得るのに存在する必要はない。カソードの金属原子合計の約0.1%しか、実質的改善を達成するために、第二金属によって占められる必要がない。第二金属がそれ自身が低仕事関数金属である場合には、第一および第二の金属がともに低仕事関数金属であり、どれが第一金属であるかを見做されどそれが第二金属であるかは問題ではない。例えば、カソード組成物は一つの低仕事関数金属によって占められているカソードの金属原子の約0.1%から、第二の低仕事関数金属によって占められている合計金属原子の約0.1%の範囲にあることができる。好ましくは、この二つの金属の一方が存在する合計金属の少くとも1%と最適には少くとも2%を供給する。

第二金属が比較的高い(少くとも4.0eV)仕事関数の金属であるときには、その低仕事関数金属は好ましくはカソードの金属原子合計の50%以上の割合を占める。このことはカソードによる電子注入効率の低下を避けるためであるが、しかし、それはまた、第二金属の添加の利点が第二金属が

属がカソード金属含量の主要割合を占めそして電気伝導にとって頼みとされるので、それらは、いくらかの酸化が熟成時におこるかもしれないけれども、それらの元素形態で用いられるのが好ましい。

第二金属の存在がシート抵抗を減らしながらカソード安定性と光透過を増進するよう物理的に介入する様式は図4と5を比較することによって理解できる。図4はマグネシウムから成る真空蒸着された慣用的の従来法カソードの、指示尺度へ拡大した顕微鏡写真である。このマグネシウム被覆の厚さは2000オングストロームである。電気伝導性と光を透過する能力との両方を損なうこの被覆の不均一性はきわめて明らかである。その不均一性のために、その被覆はまたより容易に浸透性であり、従って酸化性劣化をより受けやすい。

まさに対照的に、本発明を描く図5のカソードは、これも厚さが200オングストロームであるが、滑らかで特色のないものである。このカソードはマグネシウムと銀との真空蒸着によって形成され、

カソードの金属原子の20%以下の割合を占めるときに本質的に実現されるという觀察に基づいて予言される。

前記の議論はカソードを形成する金属の二成分組合せに関してであるけれども、もし必要ならば、3個、4個、あるいはさらに多くの数の金属の組合せが可能であることは、もちろん予想される。上記の第一金属の割合は低仕事関数金属のいかなる便宜的組合せによって占められることができ、第二金属の割合は高および/または低仕事関数金属のいかなる組合せによって占められることができる。

第二金属は電気伝導性を強めるために頼りにされ得るが、合計カソード金属のうちのそれらの小割合は、これらの金属が電氣的伝導性の形で存在することを不必要にする。第二金属は化合物として(例えば、鉛、錫、あるいはアンチモンテルライド)、あるいは1個または1個より多くの金属酸化物の形のような酸化された形、あるいは塩の形で存在することができる。第一の低仕事関数金

マグネシウムと銀とは10:1の原子比で存在する。すなわち、銀原子は存在する金属原子合計の9%の濃度で存在する。本発明のカソードの目に見えないほどの低粒性は沈着基板のより高くより均質の被覆性を示すものである。インジウム・錫酸化物で以てまず被覆され次いでオキシゲン(CO-1)で以て被覆された同等のガラス基板が図4と5の被覆を形成する際に用いられた。

第一金属を単独で基板上、あるいは有機質発光媒体上へ沈着させる際には、溶液からであっても、あるいは好ましくは蒸気相からであっても、初期の空間的に分離された第一金属沈着物がその後の沈着のための核を形成する。その後の沈着はこれらの核の微結晶の成長につながる。その結果は微結晶の不均一で無作為的な分布であり、不均質カソードを招来する。核形成段階および成長段階の少くとも一つの間、および、好ましくは、両方の間において第二金属を提供することによって、単一元素が与える高度の対称性が減らされる。二つの物質で正確に同じ晶癖と寸法の結晶細胞を形成

するものはないので、第二金属はどれでも対称度を減らし、そして少くともある程度まで微結晶成長をおくらせるよう作用する。第一および第二の金属が区別できる晶盤をもつ場合には、空間的対称性は更に減り、微結晶成長がさらに抑えられる。微結晶成長の抑制は追加的核形成部位の形成に好都合である。こりようにして、沈着部位の数は増し、より均質な被覆が達成される。

金属の特定の選択に応じて、第二金属は、基板とより相容性である場合には、不釣り合いの数の核形成部位をつくり出すことができ、第一金属が次にこれらの核形成部位において沈着する。そのような機構は、第二金属が存在する場合に、第一金属が基板によって受容される効率が著しく増大するという観察を説明するかも知れない。例えば、第二金属が同時沈着されるときには真空室壁上で第一金属のより少ない沈着がおこることが観察されている。

カソードの第一および第二金属は、同時沈着の場合には、均密にまざる。すなわち、第一および

第二の金属の沈着はいずれも残りの金属の少くとも一部が沈着される前に完了することがない。第一および第二の金属の同時沈着が一般的には好ましい。あるいは別に、第一および第二の金属の順次的な増分沈着を行わせることができ、それらは限度下で並流沈着に近似し得る。

必要とされるものではないが、カソードは一たん形成されると後処理を施すことができる。例えば、カソードは還元雰囲気中で基板の安定性限度内で加熱されてよい。リード線の結合またはデバスイの包みこみの恒行的に付随する要としてカソードに対する他の作業を行なうことができる。

#### 実施例

本発明とその利点を以下の特定の実施例によってさらに例証する。用語「原子パーセント」は存在する金属原子の合計数を基準に、存在する特定金属のパーセンテージを示す。換言すると、それはモル・パーセントと同類であるが、分子ではなく原子を基準にしている。実施例に用いるとおりの用語「セル」は有機質ELデバイスを指す。

トから蒸発させた。

e) CO-1層の頂部に10:1の原子比のMgとAgで形成された2000Åカソードを沈着させた。

正電圧をアノードへ接続し、カソードを接地するとき、電場発光は透明アノードを通して見ることができる。このELデバイスを500時間5mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度において作動すると、初期出力の0.08mW/cm<sup>2</sup>から最終出力の0.05mW/cm<sup>2</sup>の範囲の光出力を維持するために6から7.2ボルトの控え目な電圧増のみが必要とされた。このことはELデバイスについて持続する高水準性能を示した。

#### 実施例2 二層対照例

ELデバイスを実施例1のデバイスと同様にして組立てたが、ただし、PC-10層を省略した。

このELデバイスは5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度、従って類似の初期光出力を達成するために実施例1のELデバイスと類似の初期電圧を必要としたが、このELデバイスを一定電流密度において作動させる試みは僅か100時間の作動後においてELデ

#### 実施例1 三層有機質発光媒体

本発明の要請を満たす三層有機質発光媒体を含むELデバイスは次のようにして組立てられる。

a) インジウム・錫酸化物被覆ガラスの透明アノードを0.05μmアルミナ研磨剤で研磨し、続いてイソプロピルアルコールと蒸留水の1:1(容積)混合物の中で超音波洗滌した。それをイソプロピルアルコールですすぎ、次いでトルエン蒸気中で約5分間浸漬した。

b) ホール注入用PC-10(350Å)層を真空沈着によってアノード上で沈着させた。PC-10はタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

c) ホール輸送用ATA-1(350Å)層を次にPC-10層の頂部に沈着させた。ATA-1もまたタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

d) 電子注入輸送用CO-1(800Å)を次にATA-1層の頂上で沈着させた。CO-1もまたタングステン・フィラメントを使って石英ボ



バイスの破壊をもたらした。8.5ボルトの初期適用電位は $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ の初期光出力をつくり出すが、160時間作動後においては $0.05\text{mW}/\text{cm}^2$ の光出力を達成するのに20ボルトの電位が必要とされた。

### 実施例3 無金属ポルフィリン化合物

ELデバイスを、実施例1のデバイスと同様にして組立てたが、ただし、PC-7、無金属フタロシアニンにPC-10、銅フタロシアニンに置換えた。実施例1において報告される同じ条件下で試験するとき、同等の結果が得られた。このことは、中央金属原子がポルフィリン化合物の中で必要とされないことを示した。

### 実施例4-9 他のポルフィリン化合物

5個の追加のELデバイスを実施例1に記載のとおり組立てたが、ただし、ポルフィリン化合物層とATA-1層が厚さが375オングストロームであり、異なるポルフィリン化合物が各デバイス中で組込まれた。 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において操作するときの初期効率と適用電圧を表1に列

記する。

表 1

ポルフィリン	効率( $\text{m}/\text{m}^2$ )	電圧
PC-11	$2.2 \times 10^{-3}$	10.5
PC-12	$4.3 \times 10^{-3}$	8.2
PC-13	$4.8 \times 10^{-3}$	5.2
PC-14	$3.9 \times 10^{-3}$	5.8
PC-15	$2.4 \times 10^{-3}$	8.6
PC-16	$3.4 \times 10^{-3}$	7.4

これらのELデバイスは実施例1のELデバイスと比較する、長時間作動にわたる性能特性を示した。

### 実施例10 高電流密度

実施例1と2に記載のとおりデバイス再度試験したが、ただし維持される電流密度は $20\text{mA}/\text{cm}^2$ へ増した。

実施例1のデバイスに相当する本発明のELデバイスを試験する際、光強度は $0.45\text{mW}/\text{cm}^2$ の初期水準から500時間後における $0.08\text{mW}/\text{cm}^2$ へ低下し、初期および最終の適用電位はそれぞれ7および11ボルトであった。

実施例2に相当する対照標準を試験した際、僅か17時間の作動の後に、破局的セル破壊がおこった。この場合にも、本発明のELデバイスのすぐれた安定性が明らかに示された。

### 実施例11-13 各種のホール輸送層

本発明の要請事項を満たす三層有機発光媒体を各々含むELデバイスは次のようにして組立てられた。

a) インジウム錳酸化物被覆ガラスの透明アノードを $0.05\mu\text{m}$ のアルミナ研磨剤で以て数分間研磨し、続いてイソプロピルアルコールと蒸留水の1:1(容積)混合物の中で超音波洗滌を行なった。それをイソプロピルアルコールで以てすすぎ、真空で吹きつけ乾燥した。

b) ホール注入用PC-10(375Å)層をアノード上で真空蒸着によって沈着させた。PC-10をタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

c) ホール輸送用(375Å)層を次にPC-10層の頂部に沈着させた。ホール輸送性物質、以下

の表IIにおいて同定される芳香族三級アミン、もまたタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

d) 電子注入輸送用CO-1(800Å)層を次にホール輸送層の頂部に沈着させた。CO-1もまたタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

e) このCO-1層の頂部で10:1の原子比のMgおよびAgで形成させた2000Åカソードを沈着させた。

表 II

光出力 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 

セル	ATA	0	50	100	500	1000	2000(時間)
実施例11	1	1.15	0.25	0.1	<0.1		
実施例12	7	0.8	0.6	0.5	0.3	0.2	0.12
実施例13	8	0.5	0.35	0.3	0.22	0.17	

実施例11および12のELデバイスを $40\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において駆動させ、一方、実

実施例13のELEDデバイスを $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で駆動させた。これらの高電流密度は試験を加速するよう選ばれた。これら上昇させた電流密度水準における光出力はディスプレイ応用のための適切な輝度の光をつくり出すのに要する水準を十分にこえている。これらのデバイスはすべて許容できる安定性水準を示した。結果はさらに式(Ⅶ)によって求められる種類のテトラアリアルジアミンの優秀性を示した。

#### 実施例14および15 多重のホール輸送層

実施例14を代表するELEDデバイスを次のようにしてつくった：

a) インジウム・錐酸化物被覆ガラスの透明アノードを $0.05\mu\text{m}$ のアルミナ研磨剤で二、三分間研磨し、続いてイソプロピルアルコールと蒸留水との1:1(容積)混合物の中で超音波洗滌した。それをイソプロピルアルコールで以てすすぎ、窒素で以て吹きつけ乾燥した。

b) ホール注入用PC-10(375Å)層を真空蒸着によってアノード上で沈着させた。PC-

試験に際しては、両ELEDデバイスに電氣的にバイアスをかけて $40\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を保った。結果を表Ⅱにまとめた。

表 Ⅱ

光出力 $\text{mW}/\text{cm}^2$

セル	ATA	0	50	100	500(時間)
実施例14	1/7	0.8	0.5	0.5	0.45
実施例15	7/1	1.15	0.25	0.1	<0.1

両ELEDデバイスは満足できる安定性を示した。 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度水準は適切な輝度水準を得るのに必要とされるよりもはるかに高い。高電流密度水準は、低電流密度においてはるかに長時間にわたってELEDデバイスを作動させる際に、光出力水準における変動を過大にし期待されるべき光変動を予言するように選ばれる。

二つのELEDデバイスの性能を比較することによって、性能における実質的改善がテトラアリアルジアミンのホール注入層を電子注入層と接しさせて置くことによって実現させることができる。表

10はタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

e) トリアリアルアミン(ATA-1)第一ホール輸送層(185Å)層を次にPC-10層の頂上で沈着させた。ATA-1もまたタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

d) テトラアリアルアミン(ATA-7)第二ホール輸送層(185Å)層を次にATA-1層の頂上で沈着させた。ATA-7もまたタングステン・フィラメントを使用して石英ボートから蒸発させた。

e) 電子注入・輸送層CO-1(800Å)層を次にホール輸送層の頂上で沈着させた。CO-1もまたタングステン・フィラメントを使って石英ボートから蒸発させた。

f) CO-1層の頂上に10:1の原子比のMgとAlで形成された2000Åカソードを沈着させた。

実施例15を代表するELEDデバイスを実施例14のデバイスと同じく組立てたが、ただし、ホール輸送層e)およびd)の沈着順序を逆にした。

Ⅱ中の実施例11および12を表Ⅱ中の実施例14と比較することにより、テトラアリアルジアミンおよびトリアリアルアミン・ホール輸送層の両方が単一のELEDデバイス中で存在しテトラアリアルジアミン・ホール輸送層が電子注入層と接しているときに、二つのアミン層のどちらかが省略されるときに得られるよりも性能が実現されることは明らかである。

#### 発明の効果

上記引用のファン・スライクらの有機質ELEDデバイスの安定性および持続作動性能は、一つのアノードと界面をもちかつホールを注入するよう特定の選ばれ、そして一つは電子注入層輸送層有機層と界面をもちかつそれへホールを注入するよう特定の選ばれた、二つの区別できる層の有機質発光媒体のホール注入輸送層を形成させることによって、顕著に改善することができる。この点において、本発明の有機質ELEDデバイスは従来知られていたものとは、異なる組成の最低三つの区別できる層の有機質発光媒体を形成し、各

々が荷電の取扱いおよび発光において特定の役割を果たすようつくられるという点において異なっている。

本発明による有機質Eしデバイスがアルカリ金属以外の複数種の金属で形成され、それらのうちの少くとも一つが4.0V以下の仕事関数をもつときには、さらに利点が実現される。

上記で論じた有機質発光媒体の安定性の利点のほかに、有機質Eしデバイスのカソードにおける低仕事関数金属と少くとも一つの他の金属との組合せがカソードの安定性、従ってデバイスの安定性の改善をもたらすということがさらに発見されたのである。カソード物質としてアルカリ金属以外の低仕事関数金属の初期性能利点は、より安定でより高い仕事関数の金属と組合わせるときにほんのわずかに減少するが、一方、Eしデバイスの寿命の著しい延長が少量でも第二金属が存在するときに実現されることが観察された。寿命引のばしという利点はカソード金属がアルカリ金属原子以外の各低仕事関数金属であるときでも実現させる

く、各種デバイス要素の厚み差が大きすぎて尺度に合わせて描くことができず、あるいは便利な比例尺度を用い得ないからである。

- 100はEしデバイスであり、
- 102はアノードであり、
- 104はカソードであり、
- 108は有機質発光媒体であり、
- 108はホール注入性層であり、
- 110はホール輸送層であり、
- 112は電子注入・輸送層であり、
- 114は外部電源であり、
- 116と118は導体であり、
- 120は模式的にホールを表わし、
- 122は模式的に電子を表わし、
- 124は模式的にホール移行を表わし、
- 126は模式的に電子移行を表わし、
- 128は発光物質の縁であり、
- 200はEしデバイスであり、
- 202は支持体であり、
- 204はアノードであり、

ことができる。さらに、本発明の有機質のEしデバイスのカソードを形成する際の金属組合せの使用は、カソードの真空蒸着中の電子輸送用有機層による改善された受容性のような製作上の利点をもたらした。

本発明のカソード金属組合せで以て実現されるもう一つの利点は、光透過性でありかつ同時に低水準のシート抵抗を示すカソードをつくるのに低仕事関数金属を用い得るということである。このように、アノードが光透過の機能を果たす必要がなく、それによって有機質Eしデバイスの新しい用途機会を提供する有機質Eしデバイスの構造について、選択の自由が与えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1、2および3はEしデバイスの模式図である。

図4および5は慣用カソードと発明のカソードのそれぞれについての顕微鏡写真である。

これらの図面は必然的に模式的性質のものであり、なぜならば、個々の層の厚さがあまりにも薄

- 208は有機質発光媒体であり、
- 208、210および212はそれぞれ層108、110および112に相当し、
- 214はカソードであり、
- 300はEしデバイスであり、
- 302はアノードであり、
- 308は有機質発光媒体であり、
- 308、310および312はそれぞれ層108、110および112に相当し、
- 314はカソードである。

代理人 弁理士 湯 浅 泰

(外4名)

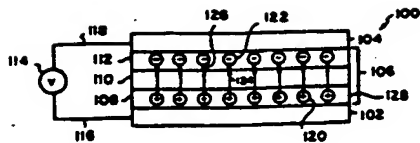


FIG. 1

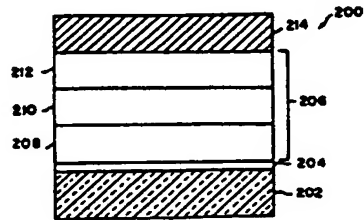


FIG. 2

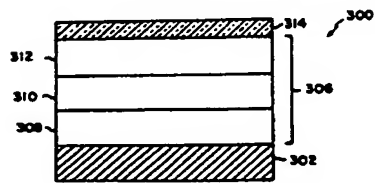
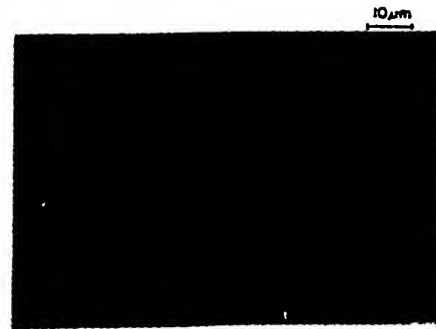


FIG. 3

FIG. 4



FIG. 5



手続補正書(方式)

昭和63年6月/日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

1 事件の表示

昭和63年 特許 願第 30713 号

2 発明の名称

有機発光媒体をもつ電場発光デバイス

3 補正をする者

事件との関係 出 願 人

住 所

名 称 (707) イーストマン・コダック・カンパニー



4 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206号室

氏 名 (2770) 弁護士 湯 浅 泰 三

5 補正命令の日付 昭和63年5月31日(発送日)

6 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

7 補正の内容

1 明細書第64頁第17行~第18行の「図4および5は……である。」を次のとおり訂正する。

「図4および図5は、真空蒸着によつて得られた従来法のカソードと本発明カソードのそれぞれについての金属組織を示す顕微鏡写真である。」

以 上